



AUSLEGESCHRIFT

1 225 866

Nummer: 1 225 866

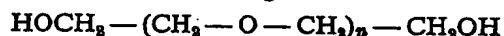
Aktenzeichen: R 37343 IV d/39 c

Anmeldetag: 29. Februar 1964

Auslegungstag: 29. September 1966

1

Gegenstand des Hauptpatents 1 193 676 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des α -Methylstyrols und seiner kernsubstituierten Derivate in Gegenwart von 3 bis 20 mMol an lithiumorganischen Verbindungen und von Polymerisationsbeschleunigern, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent Polyglykole der allgemeinen Formel



worin n größer als 5 ist, die gegebenenfalls z. B. mit aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Aminoalkoholen veräthert oder mit organischen Säuren verestert sind, oder Gemische solcher Polyglykolverbindungen unter Ausschluß von Sauerstoff, Wasser und Alkoholen verwendet werden.

Nach diesem Verfahren wird die Polymerisation im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -10 und $+60^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei der Herstellung von Polymerisaten bei Temperaturen unter $+10^\circ\text{C}$ beobachtet man je nach der Menge des eingesetzten Beschleunigers und Katalysators eine Induktionsperiode, die mit fallender Temperatur länger wird, so daß auch die Reaktionszeiten länger werden.

In weiterer Ausbildung des Verfahrens des Hauptpatents wurde nun gefunden, daß man die Polymerisation auch bei tieferen Temperaturen als $+10^\circ\text{C}$ in unveränderten bzw. nur unwesentlich verlängerten Reaktionszeiten durchführen kann, wenn man sie bei Temperaturen über $+10^\circ\text{C}$ einleitet und bei einer gewünschten tiefen Temperatur unter $+10^\circ\text{C}$, z. B. -60°C , zu Ende führt. Bei einer derartigen Arbeitsweise werden sogar im Mittel bessere Ausbeuten und Produkte mit besseren Eigenschaften erhalten als nach dem Verfahren des Hauptpatents.

Zum Vergleich sei die Polymerisation von α -Methylstyrol mit Polyoxäthylencetyläther nach der im Hauptpatent beschriebenen Methode (I) und der erfindungsgemäßen Arbeitsweise (II) angeführt.

	Reaktions-		Ausbeute %	K-Wert	Erweichungs- punkt $^\circ\text{C}$
	temperatur $^\circ\text{C}$	zeit in Stunden			
I	$+30$	1	52	56,2	195
II	-40	$1\frac{1}{2}$	77	74,46	208

Die Polymerisation wird in einem mit Rührwerk versehenen Reaktionsgefäß unter Luftausschluß durchgeführt. Man kann nun nach zwei Methoden verfahren. Nach der ersten Methode werden Lösungsmittel, Beschleuniger und Katalysator vorgelegt und bei

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten von α -Methylstyrol

Zusatz zum Patent: 1 193 676

Anmelder:

Rütgerswerke und Teerverwertung

Aktiengesellschaft,

Frankfurt/M., Mainzer Landstr. 195-217

Als Erfinder benannt:

Dr. Reinhard Bollwan, Letmathe (Westf.)

2

etwa 15°C mit einer kleinen Menge des bzw. der Monomeren versetzt. Nach Bildung des farbigen Komplexes — innerhalb weniger Sekunden bis etwa 3 Minuten — wird das Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Während dieser Kühlungsperiode läßt man weiterhin das Monomere oder Monomeregemisch langsam zutropfen.

Nach der zweiten Methode kann man die gesamte Menge des Monomeren oder Monomeregemisches einschließlich Lösungsmittel und Beschleuniger vorlegen, bei etwa 15°C den Katalysator zugeben und nach Bildung des farbigen Komplexes auf die gewünschte Reaktionstemperatur herunterkühlen.

Auch können zu einem späteren Zeitpunkt, also schon bei entsprechend tiefer Temperatur, weitere Monomere zugesetzt werden. Die Reaktionslösung wird schon während der Kühlungsperiode langsam viskoser. Die durchschnittliche Reaktionszeit beträgt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Nach dieser Reaktionszeit wird das Produkt in Methanol, dem etwas Essigsäure zugefügt wird, ausgefällt. Das Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 100 bis 120°C getrocknet. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 90%. Die K-Werte wurden nach Fikentscher (Cellulosechemie, 13 [1932], S. 58) in einer 1%igen Lösung des Polymerisats in Toluol bestimmt. Die Erweichungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

Beispiel 1

In einem mit einem Rührwerk versehenen Reaktionsgefäß werden unter Stickstoff 500 Gewichtsteile Toluol,

1,0 Gewichtsteil Polyoxäthylencetyläther und 1,2 Gewichtsteile Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) gemischt und bei 15°C mit 100 Gewichtsteilen α -Methylstyrol versetzt. Die Reaktion setzt unter starker Verfärbung der Lösung sofort ein. Gleichzeitig wird das Reaktionsgefäß in einem Kühlbad innerhalb 30 Minuten auf -40°C gekühlt und bei dieser Temperatur weitere 60 Minuten belassen. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 1 1/2 Stunden wird die sehr viskose Lösung verdünnt, das Polymere in Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 100 bis 120°C getrocknet. Es werden 77 Gewichtsteile eines farblosen Produktes erhalten. Erweichungspunkt: 208°C; K-Wert: 74,66.

Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden unter Stickstoff 350 Gewichtsteile Toluol, 1 Gewichtsteil Polyoxäthylencetyläther und 0,5 Gewichtsteile n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) gemischt und bei 15°C 20 Gewichtsteile einer Lösung aus 90 Gewichtsteilen α -Methylstyrol und 10 Gewichtsteilen Styrol, gelöst in 150 Gewichtsteilen Toluol, zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Lösung tiefrot gefärbt und wird nun unter ständigem langsamem Zutropfen der Monomerenlösung auf -18°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird der Rest der Monomerenlösung langsam zugegeben. Nach 1 1/2 Stunden wird die Reaktionslösung verdünnt, das Polymere in Methanol ausgefällt und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Es werden 83 Gewichtsteile eines farblosen Produktes erhalten. Erweichungspunkt: 174°C; K-Wert: 73,0.

Zusammensetzung des Polymeren:

89,0% α -Methylstyrol,
11,0% Styrol.

Beispiel 3

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden unter Stickstoff 300 Gewichtsteile Toluol, 90 Gewichtsteile α -Methylstyrol und 1 Gewichtsteil Polyoxäthylencetyläther gemischt und bei 15°C mit 0,6 Gewichtsteilen n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) versetzt. Nach Einsetzen der Reaktion wird die Reaktionslösung auf -15°C gekühlt. Nach 30 Minuten werden 10 Gewichtsteile Methylpentadien, gelöst in 50 Gewichtsteilen Toluol, langsam zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 1 1/2 Stunden wird die Reaktionslösung verdünnt, das Polymere in Methanol ausgefällt und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Es

werden 67 Gewichtsteile eines farblosen Produktes erhalten. Erweichungspunkt: 180°C; K-Wert: 45,0.

Zusammensetzung des Polymeren:

94,0% α -Methylstyrol,
6,0% Methylpentadien.

Beispiel 4

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden unter Stickstoff 300 Gewichtsteile Toluol, 1 Gewichtsteil Polyglykol MG 6000 und 90 Gewichtsteile α -Methylstyrol gemischt und bei 15°C mit 0,6 Gewichtsteilen n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) versetzt. Nach Einsetzen der Reaktion wird die Reaktionslösung auf -30°C gekühlt. Nach einer Stunde werden 10 Gewichtsteile Methacrylsäuremethylester, gelöst in 25 Gewichtsteilen Toluol, langsam zutropft. Anschließend werden weitere 0,2 Gewichtsteile n-Butyllithium zur Reaktionslösung zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 2 Stunden wird die viskose Lösung verdünnt, das Polymere in Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Es werden 62,1 Gewichtsteile eines farblosen Produktes erhalten. Erweichungspunkt: 208°C; K-Wert: 62,23.

Zusammensetzung des Polymeren:

87,7% α -Methylstyrol,
12,3% Methacrylsäuremethylester.

Patentanspruch:

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des α -Methylstyrols und seiner kernsubstituierten Derivate durch Polymerisation der Monomeren unter Ausschuß von Sauerstoff, Wasser und Alkoholen in Gegenwart von 3 bis 20 mmol an lithiumorganischen Verbindungen und 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent von Polyglykolen als Polymerisationsbeschleuniger mit der allgemeinen Formel



worin n größer als 5 ist, die gegebenenfalls z. B. mit aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Aminoalkoholen verästert oder mit organischen Säuren verestert sind, oder Gemischen solcher Polyglykolverbindungen gemäß Hauptpatent 1 193 676, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen über +10°C beginnt und bei Temperaturen unter +10°C fortführt, wobei Diisopropenylbenzol als Monomeres ausgeschlossen ist.